



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: 0 407 262 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90401818.1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C01B 33/193

(22) Date de dépôt: 26.06.90

(30) Priorité: 03.07.89 FR 8908874

(71) Demandeur: RHONE-POULENC CHIMIE  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

(43) Date de publication de la demande:  
09.01.91 Bulletin 91/02

(72) Inventeur: Persello, Jacques  
14 Chemin du Calice, 310 La Boisse  
F-01120 Montluel(FR)

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(74) Mandataire: Dubruc, Philippe et al  
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets  
Chimie 25, quai Paul-Doumer  
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

### (54) Silice à porosité contrôlée et son procédé d'obtention.

(57) L'invention concerne une silice précipitée à porosité contrôlée ainsi que son procédé d'obtention.  
La silice de l'invention présente les caractéristiques suivantes :

- surface spécifique B.E.T. comprise entre 20 à 300 m<sup>2</sup>/g,
- surface spécifique C.T.A.B. comprise entre 10 et 200 m<sup>2</sup>/g,
- prise d'huile (DBP) comprise entre 80 et 400 cm<sup>3</sup>/100 g,
- volume poreux de 1 à 10 cm<sup>3</sup>/g
- diamètre moyen de pores variant entre 10 nm et 50 nm.

EP 0 407 262 A1

## SILICE A POROSITE CONTROLEE ET SON PROCEDE D'OBTENTION

La présente invention a pour objet une silice à porosité contrôlée et son procédé de préparation.

La silice est utilisée actuellement dans certains domaines d'application en raison de ses caractéristiques de porosité, notamment dans le domaine de la catalyse, des encres et papier, dans l'industrie alimentaire, etc...

5 En catalyse, la silice est utilisée comme support catalytique ou comme couche poreuse revêtant les supports monolithiques.

En raison de ses qualités optiques de blancheur et d'opacité, la silice est utilisée comme charge de masse dans les papiers, en particulier les papiers journaux, comme charge de couchage pour les papiers couchés et les papiers spéciaux. Lors de l'utilisation de la silice dans le papier, une porosité plus grande 10 est requise afin de faciliter l'absorption de l'encre.

Dans le domaine de l'alimentation en particulier animale, la silice est utilisée du fait de ses propriétés absorbantes comme support alimentaire en particulier support de méthionine, de vitamines notamment A, E, support de sucroglycérides, etc...

15 Il est donc demandé dans cette application ainsi que dans de nombreuses autres que la silice présente certaines caractéristiques de morphologie.

Le premier objectif de la présente invention est de fournir une silice présentant une porosité améliorée.

Le second objectif de l'invention est de disposer d'un procédé permettant d'obtenir une silice à porosité contrôlée.

Dans ce but, la silice précipitée de l'invention présente les caractéristiques suivantes :

- 20 - surface spécifique B.E.T. comprise entre 20 à 300 m<sup>2</sup>/g,
- surface spécifique C.T.A.B. comprise entre 10 et 200 m<sup>2</sup>/g,
- prise d'huile (DBP) comprise entre 80 et 400 cm<sup>3</sup>/100 g,
- volume poreux de 1 à 10 cm<sup>3</sup>/g
- diamètre moyen de pores variant entre 10 nm et 50 nm.

25 L'originalité de la silice de l'invention est qu'elle présente un volume poreux optimisé, c'est-à-dire des pores d'un diamètre situé entre 10 et 50 nm, quelle que soit la surface spécifique définie dans la gamme revendiquée, ce qui confère à ladite silice une surface d'adsorption et une capacité d'absorption maximales.

La silice de l'invention présente une surface spécifique BET comprise entre 20 et 300 m<sup>2</sup>/g, de préférence entre 60 et 200 m<sup>2</sup>/g.

30 La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans the Journal of the American Chemical Society vol. 60, page 309, February 1938 et selon la norme NF X11-622 (3.3).

Pour ce qui est de la surface spécifique CTAB, elle varie habituellement entre 10 et 200 m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement entre 60 et 200 m<sup>2</sup>/g.

35 La surface CTAB est la surface externe déterminée selon la norme ASTM D3765 mais en pratiquant l'adsorption de bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (CTAB) à pH 9 et en prenant comme aire projetée de la molécule de CTAB 35 Å<sup>2</sup>.

La silice de l'invention peut présenter une prise d'huile comprise entre 80 et 400 cm<sup>3</sup>/100 g de silice, déterminée selon la norme NFT 30-022 (mars 1953) en mettant en oeuvre le phtalate de dibutyle. Plus précisément, la prise d'huile est comprise entre 100 et 350 cm<sup>3</sup>/100 g.

40 Pour ce qui est des caractéristiques de porosité de la silice de l'invention, elle présente un volume poreux variant entre 1 et 10 cm<sup>3</sup>/g et plus particulièrement entre 2 et 5 cm<sup>3</sup>/g.

Le diamètre moyen des pores s'échelonne dans une gamme relativement resserrée entre 10 nm et 50 nm, de préférence entre 20 nm et 30 nm.

45 La détermination du volume poreux inter-agrégat et la détermination de la population des pores correspondant à ce volume sont effectuées à l'aide d'un porosimètre à mercure (porosimètre utilisé : "pore sizer" 9300 de COULTRONICS). On fait pénétrer le mercure dans les pores de l'échantillon dégazé et on établit ainsi une courbe de porosité représentant l'évolution du volume des pores en fonction de la pression ou du rayon des pores. Cette courbe de porosité est établie selon la méthode exposée par N.M. WILNSLOW et J.J. SHAPIRO dans ASTM BULLETIN, page 39, Février 1959.

50 L'empilement des agrégats crée une porosité inter-agrégat dont le remplissage par le mercure va se traduire par l'apparition d'une marche sur la courbe de porosité. La hauteur de cette marche permet d'accéder au volume poreux inter-agrégat. L'inclinaison de la marche reflète la dispersion de la population des pores. La courbe dérivé présente un aspect de pic d'autant plus fin que la population des pores inter-agrégat est plus homogène.

On définira, ci-après, plus précisément les caractéristiques de surface spécifique et de porosité qui peuvent être modulées selon le procédé d'obtention.

En ce qui concerne la granulométrie de la silice, elle est adaptée en fonction de son application.

Le diamètre moyen des agglomérats peut varier largement entre 0,5 et 20  $\mu\text{m}$  et, plus préférentiellement, entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

On définit le diamètre moyen comme un diamètre tel que 50 % en poids des agglomérats ont un diamètre supérieur ou inférieur au diamètre moyen. Ce diamètre moyen des agglomérats étant mesuré par COUNTER-COULTER.

Le pH de la silice de l'invention est généralement compris entre 4,0 et 8,0 et, plus particulièrement, entre 5,0 et 7,0. Ce pH est déterminé selon la norme NFT-45007 (5.5).

La silice de l'invention peut être préparée selon un procédé original qui consiste à ajouter simultanément un silicate et un acide dans une dispersion colloïdale de silice, ce qui conduit à une suspension de silice à abaisser le pH de telle sorte qu'il se situe entre 3 et 7 ; à séparer la silice et à la soumettre à un séchage.

Une variante préférentielle du procédé de l'invention réside dans l'addition supplémentaire d'un électrolyte dans la dispersion colloïdale initiale de silice.

Un mode de préparation de la dispersion colloïdale de silice ayant de préférence une concentration entre 1 et 150 g/l consiste à chauffer une solution aqueuse de silicate, par exemple entre 60 °C et 95 °C et à ajouter l'acide dans ladite solution aqueuse jusqu'à obtention d'un pH compris entre 8,0 et 10,0, de préférence aux environs de 9,5.

La concentration de la solution aqueuse de silicate exprimée en  $\text{SiO}_2$  est de préférence comprise entre 20 et 150 g/l. On peut faire appel à un acide dilué ou concentré : sa normalité pouvant varier entre 0,5 N et 36 N, de préférence entre 1 et 2 N.

Dans ce qui précède, on entend par silicate avantageusement un silicate de métal alcalin et, de préférence, un silicate de sodium de rapport pondéral  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  compris entre 2 et 4, de préférence égal à 3,5. Pour ce qui est de l'acide, il peut être gazeux, comme le gaz carbonique ou liquide, de préférence, l'acide sulfurique.

Selon une variante d'exécution de l'invention, il est possible de limiter le nombre de colloïdes dans la dispersion colloïdale par ajout d'un électrolyte. Généralement, on fait appel à un sel minéral ou organique, de préférence, de métal alcalin ou d'ammonium. A titre d'exemples, on peut citer le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, l'acétate de sodium, le sulfate d'ammonium, le chlorure d'ammonium, etc...

Ledit électrolyte peut être mis en œuvre sous forme solide ou sous forme d'une solution aqueuse dont la concentration peut varier avantageusement entre 0 et 50 g par litre de dispersion colloïdale.

Conformément au procédé de l'invention, on ajoute simultanément dans la dispersion colloïdale de silice comprenant éventuellement un électrolyte, un silicate et un acide.

L'addition des deux réactifs se fait de manière simultanée de telle sorte que le pH soit maintenu constant entre 8 et 10, de préférence entre 8,5 et 9,5. La température est avantageusement comprise entre 60 °C et 95 °C.

La concentration de la solution de silicate exprimée en  $\text{SiO}_2$  peut être comprise entre 40 et 250 g par litre de dispersion colloïdale de silice, plus particulièrement entre 80 et 150 g par litre.

Dans l'étape suivante du procédé de l'invention, on amène le pH entre 3,0 et 7,0.

A cet effet, on amène le pH au pH souhaité par ajout d'acide.

On peut faire appel, par exemple, à un acide minéral tel que l'acide nitrique, chlorohydrique, sulfurique, phosphorique ou bien à l'acide carbonique formé par barbotage de gaz carbonique.

On obtient alors une suspension de silice ayant une concentration exprimée en  $\text{SiO}_2$ , de préférence comprise entre 40 et 80 g/l.

Le volume représenté par la dispersion colloïdale de silice mise en œuvre initialement, représente de préférence entre 10 et 20 % du volume de la suspension finale obtenue et se situe, plus préférentiellement, aux environs de 15 %.

On procède alors à la séparation de la silice du milieu réactionnel selon tout moyen connu, filtre sous vide ou filtre presse par exemple.

On recueille ainsi un gâteau de silice.

On peut, selon un mode préféré de réalisation de l'invention, effectuer un lavage du gâteau de silice.

A cet effet, on peut envisager de faire un lavage à l'eau, généralement désionisée et/ou un lavage à l'aide d'une solution acide ayant un pH compris entre 2 et 7.

Cette solution acide peut être par exemple une solution d'un acide minéral tel que l'acide nitrique.

Toutefois, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, cette solution acide peut aussi être une solution d'un acide organique, notamment d'un acide organique complexant. Cet acide pourra être choisi

dans le groupe des acides carboxyliques, dicarboxyliques, hydroxycarboxyliques et amino-carboxyliques. On peut citer comme exemple de tels acides l'acide acétique et pour les acides complexants, l'acide tartrique, l'acide maléique, l'acide glycérique, l'acide gluconique, l'acide citrique.

D'un point de vue pratique, les opérations de lavage peuvent se faire par passage de la solution de lavage sur le gâteau ou par introduction de celle-ci dans la suspension obtenue, après délitage du gâteau. En effet, le gâteau de filtration est soumis avant l'opération de séchage à un délitage qui peut être effectué par tout moyen connu, par exemple, à l'aide d'un agitateur tournant à grande vitesse.

Le gâteau de silice, avant ou après lavage, est donc délité puis séché selon tout moyen connu. Le séchage peut se faire par exemple dans un four tunnel ou à moufle ou par atomisation dans un courant d'air chaud dont la température d'entrée peut varier entre 200 °C et 500 °C environ et la température de sortie entre 80 °C et 100 °C environ : le temps de séjour étant compris entre 10 secondes et 5 minutes.

Le produit séché peut être broyé si nécessaire pour obtenir la granulométrie désirée. Cette dernière est conditionnée par l'application envisagée. Généralement, on conduit l'opération de telle sorte que le diamètre moyen des agglomérats soit compris entre 0,05 et 20 µm, de préférence entre 1 et 10 µm. Dans le cas de l'application de la silice dans le domaine du papier, la granulométrie est avantageusement comprise entre 1 et 3 µm.

L'opération est conduite dans un appareillage classique : broyeur à couteaux ou broyeur à jet d'air.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention conduit à une silice présentant certaines caractéristiques de morphologie telles que précédemment décrites.

Une des caractéristiques du procédé de l'invention est de permettre de contrôler la morphologie de la silice obtenue, en particulier sa surface spécifique.

En effet, il a été trouvé que les caractéristiques finales de la silice obtenue pouvaient être corrélées et par la même choisies, en fonction du nombre et de la taille des colloïdes présents dans la dispersion colloïdale de silice initiale.

Or, il a également été trouvé que le nombre et la taille des colloïdes de ladite dispersion pouvaient être contrôlés par le choix de la concentration de la silice dans la dispersion colloïdale de silice, par la présence ou non d'un électrolyte et par le choix de sa concentration.

La figure 1 représente un graphe sur lequel est portée la courbe (A) de variation de la surface spécifique CTAB (exprimée en m<sup>2</sup>/g) de la silice obtenue, en fonction de la concentration exprimée en gramme par litre, en silice de la dispersion colloïdale de silice, et en l'absence de tout électrolyte.

La figure 2 représente un graphe sur lequel est portée la courbe (B) de variation de la surface spécifique CTAB en fonction de la concentration en silice et en présence d'un électrolyte, à savoir le sulfate de sodium (à raison de 20 g/l).

A partir des courbes 1 et 2, l'homme de métier peut aisément déterminer les conditions opératoires permettant d'obtenir les caractéristiques de surface spécifique souhaitée.

Si une faible surface spécifique est souhaitée, c'est-à-dire inférieure à environ 80 m<sup>2</sup>/g, il y a lieu d'opter pour la mise en oeuvre d'un électrolyte, lors de la préparation de la dispersion colloïdale de silice.

Si une grande surface spécifique est désirée de préférence supérieure à 150 m<sup>2</sup>/g, il convient de choisir une faible concentration de silice, dans la dispersion colloïdale de silice, de préférence inférieure à 50 g/l.

Une autre caractéristique du procédé de l'invention est qu'il conduit à une taille de pores inter-agrégats relativement constante, dans une large gamme de surface spécifique, ce qui est mis en évidence par les exemples de l'invention.

En raison de ses propriétés intéressantes de morphologie, la silice de l'invention peut être donc utilisée dans de nombreux domaines d'application notamment catalyse, papier, support alimentaire, etc...

On donne, ci-après, des exemples de réalisation de l'invention qui sont fournis à titre illustratif et sans aucun caractère limitatif.

## 50 Exemple 1

### Synthèse d'une silice ayant une surface spécifique CTAB de 150 m<sup>2</sup>/g

55 Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par turbine, on introduit 5 litres d'eau désionisée et 1 litre d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 130 g/l.

Après la mise en marche de l'agitation (350 tours/minute), le pied de cuve ainsi constitué est chauffé à

85 °C et le pH est amené à 9,5, en 8 minutes, par ajout d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/l.

Lorsque la température de 85 °C est atteinte, on procède à l'addition simultanée de 10 litres d'une solution aqueuse de silicate de sodium de concentration en silice de 130 g/l, de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 3,5, à un débit de 0,20 litre/mn, et de 7,0 litres d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/l. Le débit d'acide est ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante de 9,2 (débit moyen : 0,14 litre/minute).

Après 50 mn d'addition, on arrête l'addition de silicate et on continue l'addition d'acide jusqu'à stabiliser le pH du mélange réactionnel à 5,0.

Le mélange est ensuite filtré et le gâteau humide est lavé à l'eau désionisée jusqu'à ce que la conductivité du filtrat soit inférieure à 1 millisiemens.

Le gâteau obtenu est séché par atomisation et broyé sur un broyeur de type "Jet Pulveriser" pour obtenir une granulométrie de 2 microns.

Les caractéristiques physico-chimiques de la silice ainsi obtenue sont les suivantes :

15	- Surface BET .....	200 m <sup>2</sup> /g
	- Surface CTAB .....	150 m <sup>2</sup> /g
	- Prise d'huile .....	320 cm <sup>3</sup> /100 g
20	- pH à 5 % dans l'eau .....	7,0
	- % Sulfate .....	0,5
	- Humidité 105 °C (%) .....	5,9
	- Perte au Feu 1000 °C (%) .....	9,1
	- Perte à 105 °C du gâteau (%) .....	80
25	- Volume poreux total.....	3,6 cm <sup>3</sup> /g
	- Diamètre moyen des pores .....	35 nm

### 30 Exemple 2

#### Synthèse d'une silice ayant une surface spécifique CTAB de 120 m<sup>2</sup>/g

35 Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par turbine, on introduit 4,4 litres d'eau désionisée et 1,6 litre d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 130 g/l.

Après la mise en marche de l'agitation (350 tours/minute), le pied de cuve ainsi constitué est chauffé à 92 °C et le pH est amené à 9,5, en 8 minutes, par ajout d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/l.

40 Lorsque la température de 92 °C est atteinte, on procède à l'addition simultanée de 12 litres d'une solution aqueuse de silicate de sodium de concentration en silice de 130 g/l, de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 3,5, à un débit de 0,20 litre/mn, et de 7,2 litres d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/l. Le débit d'acide est ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante de 9,5 (débit moyen : 0,120 litre/minute).

45 Après 60 mn d'addition, on arrête l'addition de silicate et on continue l'addition d'acide jusqu'à stabiliser le pH du mélange réactionnel à 5,0.

Le mélange est ensuite filtré et le gâteau humide est lavé à l'eau désionisée jusqu'à ce que la conductivité du filtrat soit inférieure à 1 millisiemens.

50 Le gâteau obtenu est séché par atomisation et broyé sur un broyeur de type "Jet Pulveriser" pour obtenir une granulométrie de 2 microns.

Les caractéristiques physico-chimiques de la silice ainsi obtenue sont les suivantes :

	- Surface BET .....	150 m <sup>2</sup> /g
	- Surface CTAB .....	120 m <sup>2</sup> /g
	- Prise d'huile .....	200 cm <sup>3</sup> /100 g
5	- pH à 5 % dans l'eau .....	4,0
	- % Sulfate .....	2,5
	- Humidité 105 °C (%) .....	4,0
	- Perte au Feu 1000 °C (%) .....	9,0
	- Perte à 105 °C du gâteau (%) .....	80
10	- Volume poreux total.....	3,3 cm <sup>3</sup> /g
	- Diamètre moyen des pores .....	35 nm

15

Exemple 3Synthèse d'une silice ayant une surface spécifique CTAB de 60 m<sup>2</sup>/g

20

Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par turbine, on introduit 2,5 litres d'eau désionisée et 2,5 litres d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 130 g/l.

25

Après la mise en marche de l'agitation (350 tours/minute), le pied de cuve ainsi constitué est chauffé à 90 °C et le pH est amené à 9,5, en 8 minutes, par ajout d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/l.

30

Lorsque la température de 90 °C est atteinte, on procède à l'addition simultanée de 15 litres d'une solution aqueuse de silicate de sodium de concentration en silice de 130 g/l, de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 3,5, à un débit de 0,25 litre/mn, et de 9,0 litres d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 80 g/l. Le débit d'acide est ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante de 9,5 (débit moyen : 0,15 litre/minute).

35

Après 60 mn d'addition, on arrête l'addition de silicate et on continue l'addition d'acide jusqu'à stabiliser le pH du mélange réactionnel à 5,0.

Le mélange est ensuite filtré et le gâteau humide est lavé à l'eau désionisée jusqu'à ce que la conductivité du filtrat soit inférieure à 1 millisiemens.

40

Le gâteau obtenu est séché par atomisation et broyé sur un broyeur de type "Jet Pulveriser" pour obtenir une granulométrie de 2 microns.

Les caractéristiques physico-chimiques de la silice ainsi obtenue sont les suivantes :

45

	- Surface BET .....	80 m <sup>2</sup> /g
	- Surface CTAB .....	60 m <sup>2</sup> /g
	- Prise d'huile .....	120 cm <sup>3</sup> /100 g
	- pH à 5 % dans l'eau .....	4,0
	- % Sulfate .....	2,5
	- Humidité 105 °C (%) .....	4,0
50	- Perte au Feu 1000 °C (%) .....	8,0
	- Perte à 105 °C du gâteau (%) .....	80
	- Volume poreux total.....	3,3 cm <sup>3</sup> /g
	- Diamètre moyen des pores .....	40 nm

55

Exemple 4Synthèse d'une silice ayant une surface spécifique CTAB de 30 m<sup>2</sup>/g

Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par turbine, on introduit 4 litres d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 75 g/l et 80 g d'une solution aqueuse de sulfate de sodium.

Après la mise en marche de l'agitation (350 tours/minute), le pied de cuve ainsi constitué est chauffé à 5 90 °C.

Le pH du pied de cuve est amené à 9,0 par addition d'acide sulfurique à 80 g/l avec un débit constant de 0,058 l/mn.

On procède par la suite à l'addition simultanée de 14,4 l de silicate de sodium de concentration en silice de 130 g/l, de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 3,5 et de débit 0,240 l/mn et de 9,42 l d'acide sulfurique de 10 concentration 80 g/l. Le débit d'acide est ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante de 9,2 (débit moyen = 0,16 l/mn).

En fin d'addition simultanée, on arrête l'addition de silicate et on continue l'addition d'acide avec un débit constant de 0,073 l/mn jusqu'à stabiliser le pH du mélange réactionnel à 4,2.

Le mélange est ensuite filtré et le gâteau humide est lavé à l'eau désionisée jusqu'à ce que la conductivité 15 du filtrat soit inférieure à 1 millisiemens.

Le gâteau obtenu est séché par atomisation et broyé sur un broyeur de type "Jet Pulveriser" pour obtenir une granulométrie de 5 microns.

Les caractéristiques physico-chimiques de la silice ainsi obtenue sont les suivantes :

20	- Surface BET .....	50 m <sup>2</sup> /g
	- Surface CTAB .....	30 m <sup>2</sup> /g
25	- Prise d'huile .....	90 cm <sup>3</sup> /100 g
	- pH à 5 % dans l'eau .....	5,0
	- Volume poreux total.....	1,25 cm <sup>3</sup> /g
	- Diamètre moyen des pores .....	50 nm

30

#### Exemple 5

#### Synthèse d'une silice ayant une surface spécifique CTAB de 50 m<sup>2</sup>/g

35 Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par turbine, on introduit 4 litres d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 105 g/l et 80 g d'une solution aqueuse de sulfate de sodium.

Après la mise en marche de l'agitation (350 tours/minute), le pied de cuve ainsi constitué est chauffé à 40 90 °C.

Le pH du pied de cuve est amené à 9,0 par addition d'acide sulfurique à 80 g/l avec un débit constant de 0,138 l/mn.

On procède par la suite à l'addition simultanée de 14,09 l de silicate de sodium de concentration en silice de 130 g/l, de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 3,5 et de débit 0,235 l/mn et de 8,28 l d'acide sulfurique de 45 concentration 80 g/l. Le débit d'acide est ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante de 9,2 (débit moyen = 0,14 l/mn).

En fin d'addition simultanée, on arrête l'addition de silicate et on continue l'addition d'acide avec un débit constant de 0,075 l/mn jusqu'à stabiliser le pH du mélange réactionnel à 4,2.

Le mélange est ensuite filtré et le gâteau humide est lavé à l'eau désionisée jusqu'à ce que la conductivité 50 du filtrat soit inférieure à 1 millisiemens.

Le gâteau obtenu est séché par atomisation et broyé sur un broyeur de type "Jet Pulveriser" pour obtenir une granulométrie de 5 microns.

Les caractéristiques physico-chimiques de la silice ainsi obtenue sont les suivantes :

55

5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface BET .....</li> <li>- Surface CTAB .....</li> <li>- Prise d'huile .....</li> <li>- pH à 5 % dans l'eau .....</li> <li>- Volume poreux total.....</li> <li>- Diamètre moyen des pores .....</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>60 m<sup>2</sup>/g</li> <li>50 m<sup>2</sup>/g</li> <li>100 cm<sup>3</sup>/100 g</li> <li>5,0</li> <li>1,65 cm<sup>3</sup>/g</li> <li>50 nm</li> </ul>
---	---	---

10

Exemple 615 Synthèse d'une silice ayant une surface spécifique CTAB de 100 m<sup>2</sup>/g

Dans un réacteur équipé d'un système de régulation de température et de pH et d'un système d'agitation par turbine, on introduit 4 litres d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 130 g/l et 80 g d'une solution aqueuse de sulfate de sodium.

20 Après la mise en marche de l'agitation (350 tours/minute), le pied de cuve ainsi constitué est chauffé à 90 °C.

Le pH du pied de cuve est amené à 9,7 par addition d'acide sulfurique à 80 g/l avec un débit constant de 0,045 l/mn.

25 On procède par la suite à l'addition simultanée de 13,64 l de silicate de sodium de concentration en silice de 130 g/l, de rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 3,5 et de débit 0,227 l/mn et de 5,2 l d'acide sulfurique de concentration 80 g/l. Le débit d'acide est ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante de 9,5 (débit moyen 0,157 l/mn).

En fin d'addition simultanée, on arrête l'addition de silicate et on continue l'addition d'acide avec un débit constant de 0,073 l/mn jusqu'à stabiliser le pH du mélange réactionnel à 4,2.

30 Le mélange est ensuite filtré et le gâteau humide est lavé à l'eau désionisée jusqu'à ce que la conductivité du filtrat soit inférieure à 1 millisiemens.

Le gâteau obtenu est séché par atomisation et broyé sur un broyeur de type "Jet Pulveriser" pour obtenir une granulométrie de 5 microns.

Les caractéristiques physico-chimiques de la silice ainsi obtenue sont les suivantes :

35

40	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface BET .....</li> <li>- Surface CTAB .....</li> <li>- Prise d'huile .....</li> <li>- pH à 5 % dans l'eau .....</li> <li>- Volume poreux total.....</li> <li>- Diamètre moyen des pores .....</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>150 m<sup>2</sup>/g</li> <li>100 m<sup>2</sup>/g</li> <li>150 cm<sup>3</sup>/100 g</li> <li>5,0</li> <li>2,5 cm<sup>3</sup>/g</li> <li>45 nm</li> </ul>
----	---	--

45

**Revendications**

50 1- Silice précipitée présentant les caractéristiques suivantes :

- surface spécifique B.E.T. comprise entre 20 à 300 m<sup>2</sup>/g,
  - surface spécifique C.T.A.B. comprise entre 10 et 200 m<sup>2</sup>/g,
  - prise d'huile (DBP) comprise entre 80 et 400 cm<sup>3</sup>/100 g,
  - volume poreux de 1 à 10 cm<sup>3</sup>/g
  - diamètre moyen de pores variant entre 10 nm et 50 nm.
- 55 2 - Silice selon la revendication 1 caractérisée par le fait que sa surface spécifique BM est comprise entre 60 et 200 m<sup>2</sup>/g.
- 3 - Silice selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée par le fait que sa surface CTAB est comprise entre 60 et 200 m<sup>2</sup>/g.

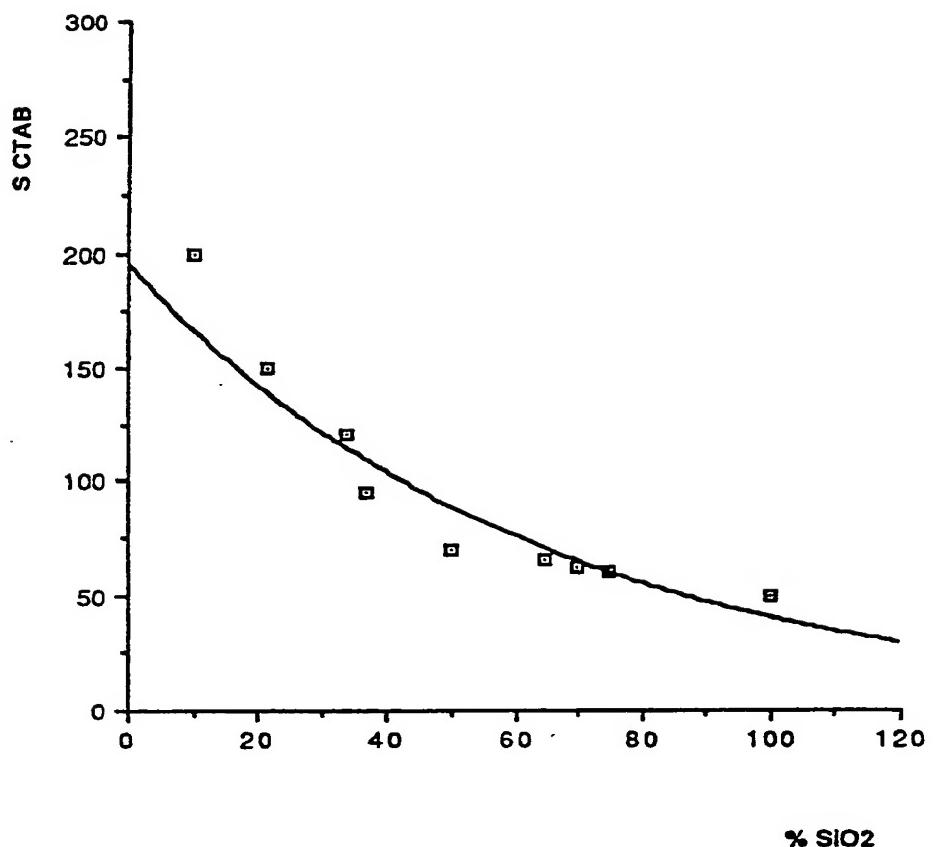
- 4 - Silice selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée par le fait que sa prise d'huile est comprise entre 100 et 350 cm<sup>3</sup>/100 g.
- 5- Silice selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée par le fait que son volume poreux est compris entre 2 et 5 cm<sup>3</sup>/g.
- 5 6 - Silice selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée par le fait que le diamètre moyen des pores est compris entre 20 nm et 30 nm.
- 7 - Silice selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée par le fait que le diamètre moyen des agglomérats varie entre 0,5 et 20 µm et, plus particulièrement entre 1 et 10 µm.
- 8 - Silice selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée par le fait que son pH est compris entre 4,0 et 8,0, plus particulièrement entre 5,0 et 7,0.
- 9 - Procédé de préparation de la silice décrite dans l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait qu'il consiste à ajouter simultanément un silicate et un acide dans une dispersion colloïdale de silice, ce qui conduit à une suspension de silice ; à abaisser le pH de telle sorte qu'il se situe entre 3 et 7 ; à séparer la silice et à la soumettre à un séchage.
- 10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait qu'il consiste à ajouter, en outre, un électrolyte dans la dispersion colloïdale de silice.
- 11 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que l'électrolyte est un sel minéral ou organique.
- 12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé par le fait que l'électrolyte est un sel minéral ou organique d'un métal alcalin, tout particulièrement de sodium ou bien d'ammonium.
- 20 13 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que l'addition des deux réactifs se fait de manière simultanée, de telle sorte que le pH soit maintenu constant entre 8 et 10, de préférence entre 8,5 et 9,5.
- 14 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que la température est comprise entre 60 °C et 95 °C.
- 25 15 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que l'on prépare la dispersion colloïdale de silice contenant de 1 à 150 g/l de silice en chauffant une solution aqueuse de silicate entre 60 °C et 95 °C et à ajouter l'acide dans ladite solution aqueuse jusqu'à obtention d'un pH compris entre 8,0 et 10,0, de préférence égal à 9,5.
- 30 16 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que la concentration de la solution de silicate exprimée en silice varie entre 40 et 250 g par litre de dispersion colloïdale de silice, plus particulièrement entre 80 et 150 g par litre.
- 17 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que la concentration de l'électrolyte varie de 0 à 50 g par litre de dispersion.
- 35 18 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que le volume représenté par la dispersion colloïdale de silice représente de 10 à 20 % du volume de la suspension finale obtenue, plus particulièrement aux environs de 15 %.
- 19 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que l'on effectue après séparation un lavage à l'eau ou à l'aide d'une solution acide.

40

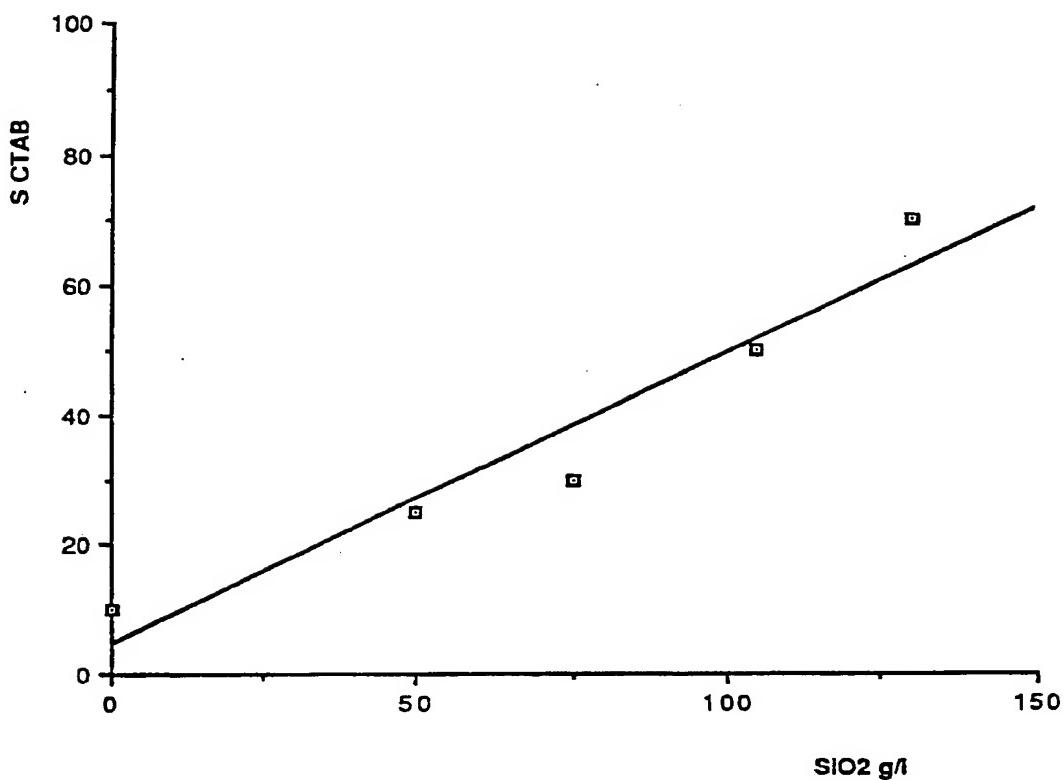
45

50

55



**Figure 1.**



**Figure 2**



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 1818

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CL5)
X	US-A-4 738 838 (SHOZO SHINPO K. et al.) * Colonne 10, lignes 28-47; colonne 8, ligne 64 - colonne 9, ligne 37; colonne 10, lignes 54-55; colonne 10, lignes 61-63 *. ---	9-12, 14 , 17, 19	C 01 B 33/193
A	EP-A-0 031 271 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) -----		
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL5)			
C 01 B			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	30-08-1990	VAN BELLINGEN I.C.A.	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			